

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-197520

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)8月9日

C 08 G 59/40  
C 08 F 299/04  
C 08 L 63/00N J N  
M S J7602-4 J  
7445-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭発明の名称 樹脂組成物

⑮特 願 昭63-21942

⑯出 願 昭63(1988)2月3日

⑰発明者 渡部 真貴雄 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰発明者 田 中 勇 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰発明者 菊 池 廣 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰発明者 岡 齋 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑰代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ジアリルフタレートのプレポリマーと、多官能不飽和化合物と、光ラジカル重合開始剤と、エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤および所定の硬化剤とからなることを特徴とする樹脂組成物。
2. 上記ジアリルフタレートのプレポリマーが分子量3000乃至30000のジアリルフタレートのプレポリマーであり、また、上記多官能不飽和化合物が、ヒドロキシ化合物のアクリレートあるいはメタクリレート、オリゴエステル・アクリレートあるいはメタクリレート、エポキシ・アクリレートあるいはメタクリレートの中から選ばれる少なくとも1種類の多官能不飽和化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3. 上記硬化剤が、ジシアンジアミドとジアミノ

トリアジン変性イミダゾールとの混合物からなる硬化剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性樹脂組成物と熱硬化性樹脂組成物とからなる樹脂組成物に係り、特に、アルカリ性のめっき条件に耐え、作業性に優れ、かつ、優れた解像度を示すプリント配線板製造用樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

印刷配線板用ソルダレジストなどのレジスト材料として熱硬化型のエポキシ樹脂系インクが使用できることは、すでによく知られている。一方、レジスト材料としてソルダレジストを考えた場合、配線の高密度化にともなって回路上に形成するソルダレジストのパターン精度の向上が強く要求されている。

この要求に応えるために、熱硬化性レジストに代り、感光性のソルダレジストを用いて、露光、

現像して、高精度のレジストパターンを得る試みが提案されており、この種レジスト材料の提案として、例えば、特開昭第54-94595号、特開昭第58-62636号、特開昭第59-22047号などの記載を挙げることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記従来技術は、露光、現像によるレジストパターンの形成は可能であるものの、高密度多層配線板製造において重要な要素となる低コスト性、作業性、信頼性などの点について十分な考慮がなされていなかった。

まず、配線板上に露光、現像したレジストパターンを形成するためには、少なくとも、配線板全面にレジスト膜を形成する工程と、ネガマスク等を用いて露光を行う工程と、現像液等により現像を行う工程とを経る必要がある。配線板全面にレジスト膜を形成するには、レジストをフィルム化してラミネートするか、あるいは、レジストを液状化して塗布すればよいが、フィルム化した場合には、作業性は良く、かつ、露光の際にネガマスク

と密着して露光できるという利点があるものの、フィルム化すること自体の困難さに加え、フィルム化に要する費用が多額になるという問題があり、一方、液状レジストを用いる場合には、安価にはなるが、レジストが液状であるために、ネガマスクと密着して露光することができないという致命的な欠点を有していた。

また、レジスト組成上の制約から、塗布方法も作業性のよいスクリーン印刷が使用できないために、溶剤に希釈したレジストをスプレーするか、あるいは、カーテンコーティングにより塗布するなど、作業性の悪い方法をとらざるを得ないという問題があった。

さらに、現像処理においても、引火性の大きな有機溶剤を用いるため、火災安全上の危険性があり、1, 1, 1-トリクロロエタンのような塩素系溶剤による現像が望ましいものとされていた。

また、上記作業性の問題に加え、従来のレジストには、レジストパターンを形成した配線板に化学めっきを施す際に、高温、高アルカリ性のめ

っき液中に長時間浸漬することによりレジストが剥離してしまうという極めて重大な欠陥があった。このようなレジストの耐めっき液性の問題は、近年特に認識が深まってきた問題であるが、露光・現像できるレジスト組成物でこの問題を解決する方法はこれまで知られていなかった。

本発明の目的は、上記従来技術にみられた種々の問題点を解決して、安価な塗布用レジストでありながら、フィルム化したレジストの優れた作業性を兼ねそなえ、かつ、耐めっき液性の問題をも解消した、解像度の高い樹脂組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、樹脂組成物を、ジアリルフタレーターのプレポリマーと、多官能不飽和化合物と、ラジカル重合開始剤と、エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤および所定の硬化剤とからなる樹脂組成物とすることによって達成することができる。

上記組成中のジアリルフタレーターのプレポリマ

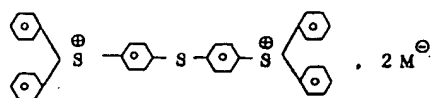
ーは $\beta$ -ポリマーとも称されるもので、例えば、吉見直喜著「ジアリルフタレート樹脂」日刊工業新聞社刊（昭44）にその詳細な性質および製造方法の記載があり、また、例えば、大阪曹達から入手することができる。本発明に用いるジアリルフタレーターのプレポリマーは、分子量が3000乃至30000のものが望ましいが、必ずしもこの範囲に制限されるものではない。また、本明細中における該プレポリマーを含むという表現は、該プレポリマーの合成にともなって残留あるいは生成するジアリルフタレートモノマーあるいは三次元網状構造のいわゆる $\gamma$ -ポリマーの少量が含まれることを妨げるものではない。

また、上記樹脂組成物中の多官能不飽和化合物は、分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合を有する多官能不飽和化合物を示すもので、このような化合物の1例として、不飽和カルボン酸と2価以上のポリヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって得られる化合物を挙げることができる。ここで、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、



る。

また、上記樹脂組成物中の光カチオン重合開始剤はクロロセン現像時のエポキシ溶出とその他の添加物の脱落を防止するために添加するもので、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルフォニウム塩を用いることができる。特に、芳香族スルフォニウム塩は、反応性が速く、熱安定性が良いことで、好ましい。芳香族スルフォニウム塩の一般式は下記の通りである。



(M = PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, SbF<sub>6</sub>)

さらに、本発明の樹脂組成物中には、必要であれば、希釈剤としての有機溶剤および着色剤、消泡剤、充てん剤、揺変剤を含むことができる。ただし、これらを含むことは本発明を特徴づける要素ではない。

この中、有機溶剤の適切な例としては、セロソルブ、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、

ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、テルピネオールなどの高沸点溶剤を、好ましいものとして、挙げることができる。ただし、アセトン、メチルエチルケトン、エタノールなども使用し得ないわけではない。

また、着色剤は、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなどの着色材料を適宜用いればよい。

消泡剤には、シリコンオイルに代表される、シロキサン結合を含む有機けい素化合物を用いる。

充填剤は、無機フィラーとして樹脂組成物に添加するもので、シリカ、アルミナ、タルク等の微粉末を使用する。

また、揺変剤は、樹脂組成物の粘度、特に、チキソトロピー性の改善のために使用するもので、超微末シリカを用いることが好ましい。

以上、本発明の樹脂組成物の成分内容について説明したが、その好ましい組成比は、ジアリルフタレートプレポリマー 100 重量部に対して、多官

能不飽和化合物 1 ~ 30 重量部、光ラジカル重合開始剤 0.5 ~ 20 重量部、エポキシ樹脂 5 ~ 30 重量部である。また、エポキシ樹脂の硬化剤として用いるジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物、ジシアンジアミドおよび光カチオン重合開始剤の配合は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、それぞれ、1 ~ 20 重量部、0.5 ~ 15 重量部、0.5 ~ 20 重量部である。

なお、上記組成の下限および上限は、それぞれ、樹脂組成物の感光感度が不足しないことおよび樹脂組成物の密着露光性、耐めっき性、耐熱性が確保できることを条件として求めて得た値である。

〔作用〕

本発明による樹脂組成物は、常態で固体であるジアリルフタレートプレポリマーを多量に含んでなるものであるため、溶剤添加によって組成物に流動性を付与することができ、また、スクリーン印刷法による基板上への塗布も容易に行うことができる。また、塗布後、露光前の予備乾燥によって容易に固化するため、その表面にネガマスクを

密着して露光することが可能である。

また、本発明樹脂組成物中の多官能不飽和化合物および光ラジカル重合開始剤はジアリルフタレートプレポリマーとの光硬化反応が実用的な時間内に終了するように添加するもので、露光後の現像工程で光硬化部が現像液に溶解したり、膨潤したりすることを防ぐ作用をする。また、光カチオン重合開始剤は、露光時にエポキシ樹脂を重合させ、後工程の現像の際にエポキシ樹脂が溶出したり、他の添加物が脱落したりすることを防ぐ作用を示す。なお、適量のエポキシ樹脂および所定の硬化剤の添加は、アルカリ性めっき液中浸漬の際に銅箔上の硬化樹脂層の剥離を防ぐ効果があるため、めっき不要の部分に本発明樹脂組成物を塗布しておくことにより、その後に必要な部分のみにめっきを施すことが可能となる。

また、現像に関しては、ジアリルフタレートプレポリマー、多官能不飽和化合物およびエポキシ樹脂の組合せの組成においてのみ 1, 1, 1 - トリクロルエタンのような塩素系溶剤に可溶となる

ことを見出し、かつ、光カチオン重合開始剤の添加により露光硬化物表面が溶解しないことも合わせて見出し、このことによって、塩素系溶剤による現像が可能となった。

本発明樹脂組成物は、上記したような作用、特性を有するため、高密度、低価格の印刷配線板製造に特に好適なものであるが、他の用途に対してもその有効性を失うものではない。

#### 〔実施例〕

以下、本発明樹脂組成物の実施例について比較例とともに説明する。

##### 実施例 1

まず、下記(イ)～(ト)からなる樹脂組成物を調整した。各成分の配合比は第1表に示す通りである。

- (イ) ジアリルフタレートプレポリマー
- (ロ) トリメチロールプロパントリメタクリレート (3官能メタクリレート)
- (ハ) エポキシ樹脂
- (ニ) 2-メチル-1〔4-(メチル)フェニル〕-2-モルフォリノ-プロパン-1 (光重合

主成分に分散、溶解した。次いで、上記組成物を常温まで冷却した後、(ホ)、(ヘ)、(ト)を適量添加、混合して、最終樹脂組成物を得た。

上記樹脂組成物を、180メッシュステンレススクリーン版使用のスクリーン印刷機を用いて、回路を形成した印刷配線板上に全面に印刷した後、約80℃で30分間の予備乾燥を施した。この状態において、樹脂表面が固化し、ネガマスクを密着して露光できる場合をもって密着露光性良と判定することとした。

次いで、ネガマスクを通し、400 W 高圧水銀ランプを用いて0.5～2分の範囲で、紫外線露光を行った後、1, 1, 1-トリクロルエタンを用いてスプレー現像を行った。現像による樹脂パターンの形成後、樹脂層表面の顕微鏡観察を行い、この状態で、表面が荒れていない場合をもって、表面硬化性が良であると判定し、エポキシ樹脂の溶出および他の添加剤の脱落がないものと判定することとした。

上記現像後の試料について、さらに、150℃30

開始剤)

(ホ) ジシアンジアミド (硬化剤)

(ヘ) 2,4-ジアミノ-6〔2'-メチルイミダゾール-(1')〕エチル-8-トリアジン (硬化剤)

(ト) ビス-〔4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロフォスフェート (光カチオン重合開始剤)

ここで、ジアリルフタレートプレポリマーとしては、平均分子量約7000の該プレポリマー (大阪曹達製、商品名イソダップ) を、エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ (油化シェルエポキシ製、商品名エピコート142) を用いた。

樹脂組成物の調整は下記の手順により行った。

すなわち、まず、(イ)～(ロ)を混合し、約80℃で30分間加熱攪拌した。このとき、組成物の塗布特性を一層良好なものとするため、溶剤 (エチルセロソルブ)、着色剤 (フタロシアニングリーン)、消泡剤 (シリコンオイル) を適量添加して上記

分間の熱硬化処理を施し、印刷配線板を製造した。この時、0.1mm 間隔のパターンの現像が可能であるか否かによって、現像性の良否を判定することとした。

次いで、上記印刷配線板を下記組成のめっき液に30時間浸漬した後、銅箔上の樹脂層の剥離の有無を検査し、耐めっき液性の判定を行った。

##### めっき液組成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ..... 13g/L

EDTA・2Na ..... 40g/L

NaOH ..... 115g/L

ポリエチレングリコールステアリルアミン

..... 0.1g/L

$\alpha$ - $\alpha'$ -ジピリジル ..... 5mg/L

ホルマリン (37%) ..... 3ml/L

水 ..... 全体を1Lとする量

液温度 ..... 70℃ PH=12.3

さらに、上記印刷配線板を260℃のはんだ液に10秒間浸漬し、樹脂層の剥離の有無によって耐熱性の判定を行った。

以上の判定方法によって得られた樹脂層の特性を第1表に示した。

#### 比較例 1

実施例1の場合と同一の成分で、成分の配合比が前記した本発明配合比の範囲からはずれている場合について、実施例1と同様にして印刷配線板を製造し、得られた樹脂層について、実施例1の場合と同一条件により、評価を行った。結果は第1表に示す通りである。

第1表の結果から、実施例1の場合には、いずれも、優れた特性を示すのに対して、比較例1については、多官能不飽和化合物を含まない場合には光硬化が十分でないために現像が不可能であること、エポキシ樹脂、ジシアンジアミド、ジアミノトリアジン変性イミダゾール、光カチオン重合開始剤のいずれかを適量含まない系では、アルカリ性めっき液中浸漬で剝離を生ずること、エポキシ樹脂の量が多すぎる場合には現像時に膨潤を生じてパターン形成が不可能であること、光ラジカル重合開始剤量が0.5重量部よりも少ない場合には光

第 1 表

		実 施 例 1													比 較 例 1											
イ ソ ダ ッ プ		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
トリメチロールプロパン トリメタクリレート		4	4	4	1	30	4	4	4	4	4	4	4	4	—	40	4	4	4	4	4	4	4	4		
エ ピ コ ー ト 1 5 2		15	5	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	4	35	15	15	15	15	15	15		
2-メチル-1〔4-(メチル)フェニル] -2-モルフォリノープロパン-1		1	1	1	1	0.5	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	30	1	1	1	1		
ジ シ ア ン ジ ア ミ ド		2	0.7	4	2	2	2	2	0.08	225	2	2	2	2	2	2	0.5	5	2	2	—	2	2	2		
2,4-ジアミノ-6〔2'-メチルイミ ダゾール-(1')エチル-8-トリ アジン		0.6	0.2	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.15	3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.16	1.4	0.6	0.6	0.6	—	0.6	0.6			
ビス〔4-(ジフェニルスルホニ オ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘ キサフルオロフォスフェート		0.3	0.1	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.08	3.0	0.3	0.3	0.08	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.04	40		
密 着 露 光 性		良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不良	良	不良	良	良	良	良	良	良			
耐 め っ き 性		良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	—	—	不良	—	—	—	不良	不良	不良	—			
耐 熱 性		良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
現 像 性	パ タ ー ン 形 成	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不可	—	良	—	不可	不可	良	良	良	不良			
	装 面 硬 化 性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	—	—	良	—	—	—	良	良	不良	—			

硬化が十分でないこと、また、20重量部よりも多い場合には紫外線の吸収が過大となるために精細なパターン形成ができないこと、光カチオン重合開始剤についても光ラジカル重合開始剤と同様の結果が得られること、などが知られる。

#### 実施例 2

下記(i)～(h)からなる樹脂組成物を実施例1の場合と同様にして調整した。また、各成分の配合比は実施例1の場合を参考にして決めたものである。

- (i) ジアリルフタレートプレポリマー（平均分子量3500、大阪曹達機製、商品名ダイソーダップ）
- (ii) 多官能不飽和化合物（第2表に示したアクリレートおよびメタクリレート計5種）
- (iii) エポキシ樹脂（エビス型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ機製、商品名エビコート828）
- (iv) ベンゾインイソプロピルエーテル
- (v) ジシアンジアミド
- (vi) 2,4-ジアミノ-6 { 2'-エチル-4'-メ

チルイミダゾール-(1') } エチル-8-トリ  
アジン

- (h) ビス-〔4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート

得られた樹脂層の特性を第2表に示す。

表の結果から、ジアリルフタレートプレポリマー100重量部に対する多官能不飽和化合物の配合比を最適値である4重量部に固定した場合、エポキシ樹脂の配合比は5～30重量部が好ましいこと、ジアリルフタレートプレポリマー100重量部に対するエポキシ樹脂の配合比を最適値である15重量部に固定した場合に、多官能不飽和化合物の配合比は1～30重量部が好ましいこと、光ラジカル重合開始剤の配合比はジアリルフタレートプレポリマー100重量部に対して0.5～20重量部が好ましいこと、また、硬化剤の配合比は、エポキシ樹脂100重量部に対してジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物が1～20重量部、ジシアンジアミドが0.5～15重量部、光カチオン重合開始剤は0.5～20重

量部の範囲が好ましいことが知られる。

また、これら組成比の樹脂組成物は優れた解像度を有する鮮鋭な光学像を示し、かつ、アルカリ性めっき液中浸漬においても剥離のない膜を形成し得ることが知られた。

#### 比較例 2

実施例2と同一成分で配合比が前記本発明の範囲からずれた場合について樹脂組成物を調整し、実施例2の場合と同様にして印刷配線板を製造して、特性の評価を行った。

結果は第2表に示した通りで、比較例1の場合と同じく、満足な特性を確保することができなかった。

#### 〔発明の効果〕

以上述べてきたように、樹脂組成物を本発明の組成とすることによって、スクリーン印刷が可能で、露光時に十分な固化を示し、かつ、塩素系溶剤で容易に現像することが可能であり、さらに、アルカリ性のめっき液に対して十分な耐性を示し、また、現像工程において添加物の溶出、脱落がな

第 2 表

		実 施 例 2					比 較 例 2									
ダ イ ソ ー ダ ッ プ L		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
多 官 能 不 飽 和 化 合 物	ジエチレングリコール ジメタクリレート	4	-	-	-	-	4	40	-	-	-	-	-	-	4	-
	トリメチロールプロパン トリアクリレート	-	4	-	-	-	-	4	40	-	-	-	-	-	-	4
	ペンタエリスリトール トリアクリレート	-	-	4	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
	1,6-ヘキサジオール ジアクリレート	-	-	-	4	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
	ネオペンチルグリコール ジアクリレート	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
エ ピ コ ー ト 8 2 8		15	15	15	15	15	35	15	35	15	35	35	35	15	15	15
ベンゾインイソプロピルエーテル		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ジ シ ア ン ジ ア ミ ド		2	2	2	2	2	5	2	5	2	5	5	5	2	2	2
2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4'-メチル イミダゾール-1')エチル-8-トリアジン		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.4	0.6	1.4	0.6	1.4	1.4	1.4	0.6	0.6	0.6
ビス-(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)ス ルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモン-ト		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.04	4.0	4.0
密 着 露 光 性		良	良	良	良	良	良	不良	良	不良	良	良	良	良	良	良
耐 め つ き 性		良	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	不良	不良
耐 熱 性		良	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
現 像 性	パ タ ー ン 形 成	良	良	良	良	良	不可	-	不可	-	不可	不可	不可	不可	良	良
	表 面 硬 化 性	良	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	不良	不良

いため、めっき液の浸透による膜の剥離のない、  
高解像度の樹脂組成物を得ることができた。

これらの特性を有することは、従来技術にみら  
れた問題点を解決して、高精度のレジストパター  
ンを形成し得ること、印刷配線板製造において作  
業性を著しく向上し、低コスト化し得ることを示  
すものである。

代理人 弁理士 小 川 勝 男